

[Abstract]

A chemically-amplified, negative-acting, radiation-sensitive photoresist composition that is developable in an alkaline medium, the photoresist comprising: a) a phenolic film-forming polymeric binder resin having ring bonded hydroxyl groups; b) a photoacid generator that forms an acid upon exposure to radiation, in an amount sufficient to initiate crosslinking of the film-forming binder resin; c) a crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step b) generated by exposure to radiation, and which comprises an etherified aminoplast polymer or oligomer; d) a second crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step b) generated by exposure to radiation, and which comprises either: 1) a hydroxy substituted-or 2) a hydroxy C1-C4 alkyl substituted-C1-C12 alkyl phenol, wherein the total amount of the crosslinking agents from steps c) and d) is an effective crosslinking amount; and e) a photoresist solvent, and a process for producing a microelectronic device using such a photoresist composition.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-503830

(P2004-503830A)

(43) 公表日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl.⁷

G03F 7/038

H01L 21/027

F1

G03F 7/038

H01L 21/30

G01

502R

テーマコード(参考)

2H025

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2002-511025 (P2002-511025)	(71) 出願人	398025878
(86) (22) 出願日	平成13年5月22日 (2001.5.22)		クライアント・インターナショナル・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月13日 (2002.12.13)		スイス国、CH-4132 ムッテンツ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/005840		1、ロートハウスストラーセ、61
(87) 国際公開番号	W02001/096960	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開日	平成13年12月20日 (2001.12.20)		弁理士 江崎 光史
(31) 優先権主張番号	09/596,098	(74) 代理人	100092244
(32) 優先日	平成12年6月16日 (2000.6.16)		弁理士 三原 恒男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100093919
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, KR, SG		弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 寛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

α) 環に結合したヒドロキシル基を有するフェノール性成膜性ポリマー性バインダー樹脂； b) 前記成膜性バインダー樹脂の架橋を開始するのに十分な量の、露光時に酸を発生する光酸発生体； c) エーテル化されたアミノフラストポリマーまたはオリゴマーからなり、露光によって発生した段階 b) からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する、架橋剤； d) 1) ヒドロキシルが置換した C_{1-2} アルキルフェノールまたは 2) ヒドロキシ C_{1-4} アルキルが置換した C_{1-2} アルキルフェノールのいずれかからなり、露光によって発生した段階 b) からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する、第二の架橋剤、なおここで、段階 c) 及び d) からの架橋剤の全量は架橋有効量であり； 及び e) フォトレジスト溶剤を含んでなる、アルカリ性媒体中で現像可能な化学増幅されたネガ型感放射線性フォトレジスト組成物、並びにこのようなフォトレジスト組成物を用いて微細電子デバイスを製造する方法。

10

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 環に結合したヒドロキシ基を有するフェノール性成膜性ポリマー性バインダー樹脂、
 b) 前記成膜性バインダー樹脂の架橋を開始するのに十分な量の、露光時に酸を発生する光酸発生体、
 c) エーテル化されたアミノアラストポリマーまたはオリゴマーからなり、露光によって発生した段階 b) からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する、架橋剤、
 d) 1) ヒドロキシが置換した $C_1 - C_{12}$ アルキルフェノールまたは 2) ヒドロキシ $C_1 - C_4$ アルキルが置換した $C_1 - C_{12}$ アルキルフェノールのいずれかからなり、露光によって発生した段階 b) からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する、第二の架橋剤、なおここで、段階 c) 及び d) からの架橋剤の全量は架橋有効量であり、及び
 e) フォトレジスト溶剤を含んでなる、アルカリ性媒体中で現像可能な化学増幅されたネガ型感光放射線性フォトレジスト組成物。

【請求項 2】

ポリマー性バインダー樹脂が、アルデヒドと縮合されたオルト・クレゾール、メタ・クレゾール、パラ・クレゾール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、チモール及びこれらの混合物から選択された置換されたフェノールから誘導されるノボラック；ポリ(ビニルフェノール)；またはポリ(ビニルフェノール)コポリマーからなる、請求項 1 のフォトレジスト組成物。

【請求項 3】

アルデヒドが、ホルムアルデヒドである、請求項 2 のフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

段階 b) の架橋剤が、アミンをアルデヒドと反応させることによって得られるエーテル化されたアミノアラストオリゴマーまたはポリマーである、請求項 1 のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

段階 b) のエーテル化されたアミノアラストオリゴマーまたはポリマーがヘキサ(メトキシメチル)メラミンである、請求項 1 のフォトレジスト組成物。

【請求項 6】

段階 c) の第二の架橋剤がジアルキロールクレゾールである、請求項 1 のフォトレジスト組成物。

【請求項 7】

ジアルキルクレゾールが、ジアルキロールパラ・クレゾールである、請求項 6 のフォトレジスト組成物。

【請求項 8】

ジアルキロール・パラ・クレゾールが、ジヒドロキシアルキル(テトラアルキル)フェノールである、請求項 7 のフォトレジスト組成物。

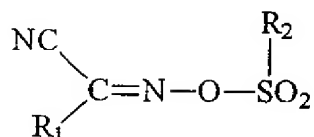
【請求項 9】

段階 d) の光酸発生体がオキシムスルホネートである、請求項 1 のフォトレジスト組成物。

【請求項 10】

前記オキシムスルホネートが、以下の式、すなわち

【化 1】



〔式中、 R_1 及び R_2 は、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルまたはハロゲン化アルキル；フェニル；ナフチル；あるいはニトロ、クロロ、ブromo、ヒドロキシル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ フルオロアルキルもしくは $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシで置換されたフェニルまたはナフチルである〕 10

を有する物である、請求項 9 のフォトレジスト組成物。

【請求項 11】

a)

1) 環に結合したヒドロキシル基を有するフェノール性成膜性ポリマー性バインダー樹脂、

2) 段階 1) からの成膜性バインダー樹脂の架橋を開始させるのに十分な量の、露光時に酸を発生する光酸発生体、

3) エーテル化されたアミノプラストポリマーもしくはオリゴマーからなり、露光によって発生した段階 2) からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する架橋剤、 20

4) ヒドロキシが置換した $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキルフェノールもしくはヒドロキシ $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルが置換した $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキルフェノールのいずれかからなり、露光によって発生した段階 2) からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する第二の架橋剤、なおここで段階 3) 及び 4) からの架橋剤の全量は架橋有効量であり、及び

5) フォトレジスト溶剤

を含んでなるネガ型フォトレジスト組成物を用意し、

b) 段階 a) からのフォトレジスト組成物を、適当な基体の表面に塗布し、

c) 段階 b) からのコーティングされた基体を、実質的に全てのフォトレジスト溶剤がフォトレジスト組成物から除去されるまで熱処理し、 30

d) 段階 c) からのコーティングされたフォトレジスト組成物を像形成性放射線で像露光し、

e) 段階 d) における露光の後に基体を加熱し、そして

f) 段階 d) からのコーティングされたフォトレジスト組成物の露光されていない領域を現像剤で除去する、

ことを含む、微細電子デバイスの製造方法。

【請求項 12】

ポリマー性バインダー樹脂が、アルデヒドと縮合したオルト-クレゾール、メタ-クレゾール、パラ-クレゾール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、チモール及びこれらの混合物から選択される置換されたフェノールから誘導されるノボラック；ポリ(ビニルフェノール)；またはポリ(ビニルフェノール)コポリマーからなる、請求項 11 の方法。 40

【請求項 13】

アルデヒドがホルムアルデヒドである、請求項 12 の方法。

【請求項 14】

段階 a) の架橋剤が、アミンをアルデヒドと反応させることによって得られるエーテル化されたアミノプラストオリゴマーもしくはポリマーである、請求項 11 の方法。

【請求項 15】

段階 a) のエーテル化されたアミノプラストオリゴマーもしくはポリマーがヘキサ(メト 50

キシメチル)メラミン類である、請求項 11 の方法。

【請求項 16】

段階 a) の第二の架橋剤がジアルキロールクレゾールである、請求項 11 のフォトレジスト組成物。

【請求項 17】

ジアルキルクレゾールがジアルキロールパラークレゾールである、請求項 16 の方法。

【請求項 18】

ジアルキロールパラークレゾールがジヒドロキシアルキル(テトラアルキル)フェノールである、請求項 17 の方法。

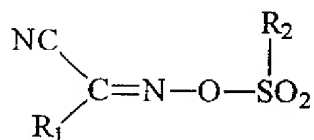
【請求項 19】

段階 a) の光酸発生体がオキシムスルホネートである、請求項 11 のフォトレジスト組成物。

【請求項 20】

前記オキシムスルホネートが、以下の式、すなわち

【化 2】



〔式中、 R_1 及び R_2 は、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルもしくはハロゲン化アルキル；フェニル；ナフチル；あるいはニトロ、クロロ、ブromo、ヒドロキシル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ フルオロアルキルもしくは $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシによって置換されたフェニルまたはナフチルである〕

を有する物である、請求項 19 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の背景】

本発明は、化学増幅型のネガ型感放射線性フォトレジスト組成物、並びにこのフォトレジストを用いて微細電子デバイスを製造する方法に関する。本発明のフォトレジストは、環に結合したヒドロキシル基を有するフェノール性成膜性バインダー樹脂、少なくとも二種の化学的に非類似の架橋剤の組み合わせ、像形成性放射線露光時に酸を発生する化合物(光酸発生体)を含んでなる。

【0002】

フォトレジスト組成物は、微細化された電子部品製造のためのマイクロリソグラフィプロセス、例えばコンピューターチップ及び集積回路の製造において使用されている。これらの方法では、一般的に、まずフォトレジスト組成物の薄いフィルムを、基体材料、例えば集積回路の製造に使用されるシリコンウェハ等に塗布する。次いで、このコーティングされた基体をベーク処理してフォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させさせてその塗膜を基体上に定着させる。このコーティングされさせてベーク処理された基体表面を次いで像形成性放射線で像露光する。

【0003】

この露光により、上記コーティングされた表面の露光された領域において化学的な変化が起こる。可視光、紫外線(UV)、電子ビーム及びX線放射エネルギーが、現在マイクロリソグラフィプロセスに慣用される像形成性放射線種である。この像露光の後、前記コーティングされた基体を現像剤溶液で処理して、基体のコーティングされた表面の露光された領域または露光されていない領域のいずれかを溶解除去する。

【0004】

フォトレジスト組成物には、ネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ネガ型フォ

レジスト組成物が像様露光された場合は、レジスト組成物の露光された領域が現像剤溶液に対して溶け難くなり（例えば架橋反応が起こる）、一方、フォトレジスト塗膜の露光されていない領域は、このような溶液に対し比較的可溶性のまま留まる。それゆえ、露光されたネガ型レジストを現像剤で処理すると、フォトレジスト塗膜の露光されていない領域が除去され、塗膜にネガ型の像が生成される。それによって、フォトレジスト組成物が付着していたその下にある基体表面の所望の部分が裸出される。

【0005】

酸感応性のネガ型フォトレジスト組成物を使用することは従来技術において公知である。このような従来技術のフォトレジスト組成物の多くは、ポリマー性バインダー樹脂と反応して、より高分子量のポリマーからなる不溶性フィルムを形成させる架橋剤を使用する。 10

【0006】

【本発明の要約】

本発明は、

a) 環に結合したヒドロキシル基を有するフェノール性成膜性ポリマー性バインダー樹脂；

b) 前記成膜性バインダー樹脂の架橋を開始させるのに十分な量の、露光時に酸を発生する光酸発生体；

c) エーテル化されたアミノアラストポリマーもしくはコポリマーからなり、露光によって発生した段階b)からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する、架橋剤； 20

d) 1) ヒドロキシが置換した $C_1 - C_{12}$ アルキルフェノールまたは2) ヒドロキシ $C_1 - C_{12}$

アルキルが置換した $C_1 - C_{12}$ アルキルフェノールのいずれかからなり、露光によって発生した段階b)からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する、第二の架橋剤、なおここで、段階c)及びd)の架橋剤の全量は、架橋有効量であり； 及び

e) フォトレジスト溶剤、
を含んでなる、アルカリ性媒体中で現像可能な化学増幅型のネガ型感放射線性フォトレジスト組成物に関する。 30

【0007】

また、本発明は、

a)

1) 環に結合したヒドロキシル基を有するフェノール性成膜性ポリマー性バインダー樹脂；

2) 段階1)からの成膜性バインダー樹脂の架橋を開始させるのに十分な量の、露光時に酸を発生する光酸発生体；

3) エーテル化されたアミノアラストポリマーもしくはオリゴマーからなり、露光によって発生した段階2)からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する、架橋剤；

4) ヒドロキシが置換した $C_1 - C_{12}$ アルキルフェノールもしくはヒドロキシ $C_1 - C_{12}$ 40

アルキルが置換した $C_1 - C_{12}$ アルキルフェノールのいずれかからなり、露光によって発生した段階2)からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する、第二の架橋剤、なおここで、段階3)及び4)からの架橋剤の全量は架橋有効量であり； 及び

5) フォトレジスト溶剤

を含んでなるネガ型フォトレジスト組成物を用意し、

b) 段階a)からのフォトレジスト組成物を、適当な基体の表面上に塗布し、

c) 段階b)からのコーティングされた基体を、実質的に全てのフォトレジスト溶剤が上記フォトレジスト組成物から除去されるまで熱処理し、 50

d) 段階c)からのコーティングされたフォトレジスト組成物を、像形成性放射線
で像露光し、

e) 段階d)での露光の後に前記基体を加熱し、そして

f) 段階d)からのコーティングされたフォトレジスト組成物の露光されていない
領域を現像剤で除去する、

ことを含む、半導体等の微細電子デバイスを製造する方法に関する。

【0008】

【好ましい態様の説明】

本発明の組成物は、電子ビーム、イオンビーム、紫外線またはX線などの像形成性放射線
に感度を示す化学増幅されたネガ型フォトレジストからなる。これらの組成物は、一つの
光子またはエネルギー粒子を酸発生体に吸収させ、これにより前記酸発生体が、多くの架
橋反応を触媒し得る一つの酸分子を供すること、化学的に増幅される。感放射線性光酸
発生体からの酸の発生は熱を必要とせず、像形成性放射線で露光するだけで十分である。

10

【0009】

本発明のフォトレジスト組成物に使用されるフェノール性成膜性ポリマー性バインダー樹脂
は、好ましくは、水性アルカリ性現像液などのアルカリ性媒体中に可溶性であるが、水
中には不溶性のヒドロキシ芳香族ポリマーである。これらのバインダー樹脂は架橋剤の存
在下に架橋され得るものである。これらのバインダー樹脂は、それが架橋される前の段階
で、水性アルカリ性現像剤などのアルカリ性媒体中に本発明のフォトレジスト組成物が可
溶性であるように選択される。しかし、架橋後には、これらの組成物は、上記アルカリ性
媒体中に不溶性となる。

20

【0010】

好ましいバインダー樹脂は、ノボラックからなることができ、好ましくは、ホルムアルデ
ヒドなどのアルデヒドと縮合した、置換されたフェノール、例えばオルト-クレゾール
、メタ-クレゾール、パラ-クレゾール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール
、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、チモールもしくはこれらの混合物か
ら誘導されるノボラックからなることができる。このバインダー樹脂は、ポリ(ビニルフェ
ノール)、例えばポリ(パラ-ヒドロキシスチレン)；ポリ(パラ-ヒドロキシ
アルファーメチルスチレン)；パラ-ヒドロキシスチレンもしくはパラ-ヒドロキシ
アルファーメチルスチレンとスチレン、アセトキシスチレンまたはアクリル酸及び
/またはメタクリル酸とのコポリマー；ヒドロキシフェニルアルキルカルビノールホモ
ポリマー；またはノボラック/ポリ(ビニルフェノール)コポリマーからなることもで
きる。

30

【0011】

エーテル化されたアミノプラスチック(amino plastic)架橋剤は、放射線、好ましく
は像形成性放射線(image forming radiation)によって発生した酸の存在下
に、カルボニウムイオンを供しそして成膜性バインダー樹脂を架橋させる働きをする有機
系オリゴマーもしくはポリマーからなる。これは、露光された領域においてバインダー樹
脂をアルカリ性媒体中に不溶性にする。このような架橋剤は、複数のヒドロキシル基、カル
ボキシル基、アミド基またはイミド基を含む化合物または低分子量ポリマーとの組み合
わせで種々のアミノプラスチックから製造することができる。好ましいアミノオリゴマーま
たはポリマーは、アミン、例えば尿素、メラミン、またはグリコール尿素をアルデヒド、例
えばホルムアルデヒドと反応させることによって得られるアミノプラスチックである。この
ような好適なアミノプラスチックには、尿素-ホルムアルデヒド、メラミン-ホルムアルデヒ
ド、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド、及びグリコリル-ホルムアルデヒド樹脂
、及びこれらの任意の組み合わせが含まれる。特に好ましいアミノプラスチックの一つは、
ヘキサ(メトキシメチル)メラミンオリゴマーである。

40

【0012】

ヒドロキシ置換アルキルフェノール架橋剤は、放射線によって発生した酸の存在下にカル
ボニウムイオンを供しそして成膜性バインダー樹脂を架橋させる働きもする有機系ポリマ

50

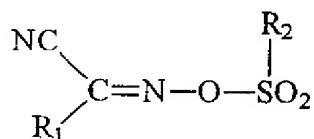
ーからなる。これは、露光された領域においてバインダー樹脂をアルカリ性媒体中に不溶性にする。このような架橋剤には、モノーもしくはジヒドロキシ置換フェノール、例えばジアルキロールクレゾール、例えばジアルキロール（例えばジメチロール）パラクレゾールが包含される。好ましいジアルキロールクレゾールは、モノーもしくはジヒドロキシC₁ - C₄ - アルキル置換（モノー、ジ、トリ またはテトラ C₁ - C₁₂ アルキル）フェノール、例えばジヒドロキシアルキル（テトラ アルキル）フェノールからなる。特に好ましい架橋剤は、2, 6-ジヒドロキシアルキル-4-（テトラ アルキル）フェノール、例えば2, 6-ジヒドロキシメチル-4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）フェノールである。

【0013】

光酸発生体は、紫外線等の放射線での露光時に、フォトレジスト組成物中のポリマー性バインダー樹脂の架橋を触媒するのに必要な量の酸を発生させる。これは、基体上のフォトレジストフィルムの露光された領域及び露光されていない領域との間での最終的な溶解度差を生じさせる。好ましい光酸発生体は、例えば米国特許第4, 540, 598号及び同第5, 627, 011号に開示されるような、感放射線性オキシムスルホネートである。放射線、特に化学線でフォトレジスト組成物を露光すると、前記オキシムスルホネートは酸を発生させ、それによって露光後ベーク処理プロセスの間に架橋が起こり、フォトレジスト組成物の露光された領域が、水性アルカリ性現像剤などの慣用のアルカリ性媒体中に不溶性となる。本発明のフォトレジスト組成物に使用される好ましいオキシムスルホネートは、以下の式を有する物である。

【0014】

【化3】



【0015】

[式中、R₁ 及び R₂ は、C₁ - C₄ アルキルまたはハロゲン化アルキル； フェニル； またはナフチル； またはニトロ、クロロ、ブromo、ヒドロキシル、C₁ - C₄ アルキル、C₁ - C₄ フルオロアルキルもしくはC₁ - C₄ アルコキシで置換されたフェニルまたはナフチルであることができる]

該フォトレジスト組成物に好適な溶剤には、フロピレングリコールモノアルキルエーテル、フロピレングリコールアルキル（例えばメチル）エーテルアセテート、2-ヘフタノン、3-メトキシ-3-メチルブタノール、ブチルアセテート、アニソール、キシレン、ジグリム、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルアセテート、メチルエチルケトン、2-ヘフタノンまたはモノオキシモノカルボン酸エステル、例えばメチルオキシアセテート、エチルオキシアセテート、ブチルオキシアセテート、メチルメトキシアセテート、エチルメトキシアセテート、ブチルメトキシアセテート、メチルエトキシアセテート、エチルエトキシアセテート、エトキシエチルフロピオネート、メチル3-オキシフロピオネート、エチル3-オキシフロピオネート、メチル3-メトキシフロピオネート、エチル3-メトキシフロピオネート、メチル2-オキシフロピオネート、エチル2-オキシフロピオネート、エチル2-ヒドロキシフロピオネート（乳酸エチル）、エチル3-ヒドロキシフロピオネート、フロピル2-オキシフロピオネート、メチル2-エトキシフロピオネート、またはフロピル2-メトキシフロピオネート、あるいはこれらの一種または二種以上の混合物が包含され得る。フォトレジスト溶剤（場合によっては複数種）は、全体のフォトレジスト組成物において、該組成物

の固形物の95重量%までの量で存在することができる。溶剤は、当然ながら、フォトレジスト溶液を基体上にコーティングし次いで乾燥した後を実質的に除去される。

【0016】

調製されたフォトレジスト溶液は、フォトレジストの分野において使用される如何なる慣用の方法でも基体上に塗布することができ、このような方法には、浸漬塗布法、噴霧塗布法、遠心除滴（whirling）塗布法及び回転塗布法（Spin coating）が含まれる。例えば回転塗布法の場合には、使用される回転装置の種類及び回転プロセスに許される時間量の下に、所望の厚さの塗膜を供するために固形物含有率に関してフォトレジスト溶液を調節することができる。適当な基体には、ケイ素、アルミニウム、ポリマー性樹脂、二酸化ケイ素、ドーピングした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミック、アルミニウム／銅混合物；ヒ化ガリウム及び他のこのようなIII/V族化合物が含まれる。

10

【0017】

上記の手順によって調製されたフォトレジストコーティング材は、マイクロプロセッサ及び他の微細化された集積回路部品の製造に使用されるような、熱成長型ケイ素／二酸化ケイ素被覆ウェハに使用するのに特に適している。アルミニウム／酸化アルミニウムウェハも使用できる。また基体は、種々のポリマー性樹脂、特にポリエステルなどの透明ポリマーからなることもできる。基体は、適当な組成の粘着性が促進された層、例えばヘキサアルキルジシラサン、好ましくはヘキサメチルジシラサン（HMDS）を含む層を有している。

20

【0018】

次いで、フォトレジスト組成物溶液を基体上に塗布し、そしてこの基体を熱処理する。この温度処理は、フォトレジスト中の残留溶剤の濃度を低減するために選択されるものであり、感光性成分の実質的な熱分解を招くものではない。一般的に、溶剤の濃度はできるだけ低くすることが望まれるので、この最初の温度処理は、実質的に全ての溶剤が蒸発しそして1ミクロンのオーダーの厚さのフォトレジスト組成物の薄い塗膜が基体上に残るまで行われる。この熱処理は、溶剤除去の変化の割合が比較的取るに足りないものになるまで行われる。温度及び時間の選択は、ユーザーによって所望とされるフォトレジストの性質、並びに使用する装置及び商業的に望ましい塗布時間に依存する。コーティングされた基体は、次いで、適当なマスク、ネガ、ステンシル、テンプレートなどの使用により形成される如何なる所望のパターンにでも化学線で露光することができる。次いで、フォトレジストは現像の前に露光後第二ベーク処理または熱処理に付す。

30

【0019】

ネガ型フォトレジストがコーティングされそして露光された基体は、通常はアルカリ性現像溶液中に浸漬するかまたは吹き付け現像法によって現像して、露光されていない領域を除去する。この溶液は、例えば窒素噴出によって行うことができる。基体は、全てのまたは実質的に全てのフォトレジスト塗膜が露光されていない領域から溶解除去されるまで現像剤中に保持する。現像剤には、アンモニウム水酸化物もしくはアルカリ金属水酸化物の水溶液が含まれ得る。好ましい水酸化物の一つはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである。コーティングされたウェハを現像溶液から取り出した後、任意の現像後熱処理またはベーク処理を行い、塗膜の粘着性並びにエッチング溶液及び他の物質に対する塗膜の耐化学薬品性を向上させることができる。この現像後熱処理は、塗膜の軟化点より低い温度での塗膜及び基体のオープンベーク処理からなることができる。本発明のフォトレジスト組成物は、酸に基づくエッチング溶液に耐性があり、そしてフォトレジストがコーティングされた基体の露光されていない領域に対して効果的な保護を与える。

40

【0020】

本発明の典型的なフォトレジスト組成物は、フォトレジスト組成物の全重量を基準にして約50重量%までの割合で含むことができる。この固形分は、フォトレジスト組成物の全固形分を基準にして1～15重量%の割合の光酸発生体、40～80重量%の割合のフェノール性樹脂バインダー及び5～30重量%の割合の架橋剤からなることができる。

50

【0021】

本発明の特に好ましい態様の一つは、感I線染料（I-line sensitive dye）をフォトレジスト組成物に加えることもできる。このような染料には、スーダン・オレンジG（Sudan Orange G）；マーチンズ・イエロー（Martins Yellow）；ダイO-PMエステル（Dye O-PM ester）；2, 3', 4, 4'-テトラメチルヒドロキシベンゾフェノン、9-アントラセンメタノール；フェノキシメチルアントラセン；9, 10-ジフェニルアントラセン；置換されたフェナントラセン及び置換されたジフェニル類が含まれる。一般的に、このような染料は、固形分の全重量を基準にして約1～10%の割合で加えることができる。

【0022】

以下の具体例は、本発明の組成物を調製及び使用方法の詳細な例示を与えるものである。しかし、これらの例は、本発明の範囲を如何様にも限定または減縮することを意図したものではなく、そして本発明を実施するために排他的に使用しなければならない条件、パラメーターまたは値を与えるものと解釈するべきではない。

【0023】

【実施例】

比較例1

2. 1827gのVPN1109（18.5909%）、0.1267gのDM-POP（1.0792%）、0.0396gのPAI-101（0.3371%）、PGMEA中のFC430の2%溶液0.1718g（1.4632%）及びPGMEA 9.2199g（78.5296%）を混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

【0024】

1) VPN1109は、クラリアント・コーポレーションから入手できるメタークレゾール/ホルムアルデヒドノボラック樹脂である。

【0025】

2) DM-POPは、ホンシュ・ケミカル・カンパニーから入手できる2, 6-ジヒドロキシメチル-4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）フェノールである。

【0026】

3) PAI-101は、ミドリ・カガク・カンパニーから入手できる4-メトキシアルファ（（（4-メチルフェニル）スルホニル）オキシ）イミノベンゼンアセトニトリルである。

【0027】

4) FC430は、スリーエム・コーポレーションから入手できるフッ素化界面活性剤である。

【0028】

5) PGMEAは、フロピレングリコールメチルエーテルアセテートである。

比較例2

6. 0070gのVPN1109（20.0234%）、2.1100gのサイメル808（7.0335%）、0.02831gのPAI-101（0.9436%）、PGMEA中のFC430の2%溶液0.4500g（1.5000%）及びPGMEA 21.1499g（70.4996%）を混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

【0029】

サイメル（Cymer）808は、サイテック・インダストリーズ（Cytec Industries）から入手できるヘキサメチロールメラミンヘキサメチルエーテルである。

例3

2. 3426gのVPN1109（19.2016%）、0.0755gのDM-POP（0.6189%）、0.3657gのサイメル808（2.9975%）、0.

0.7279のPAI-101 (0.5959%)、PGMEA中のFC430の2%溶液0.18049 (1.4787%)及びPGMEA 9.16319 (75.1074%)を混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

例4

比較例1、比較例2及び例3のフォトレジスト組成物を各々6インチのシリコンウェハ上に塗布して、それぞれ1.17マイクロメートル（ミクロン）のフォトレジストフィルム厚を得た。次いでこれらのコーティングされたウェハをそれぞれホットプレートで90℃で60秒間ソフトベーク処理した。次いでこれらのウェハを、以下に記載する露光線量においてNikon（ニコン）^(R) 0.54Na I線ステップで各々露光した。次いで、各々の露光されたウェハを、ホットプレートで110℃で60秒間露光後ベーク処理した。その後、これらのウェハを、Aズ^(R) 300MIF現像剤（2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液）を用いて23℃で60秒間それぞれパドル現像した。比較例1及び2のフォトレジスト組成物は、フロフィルの壁が垂直にはほど遠く、容認できるパターンフロフィルを与えなかった。例3のフォトレジスト組成物は、実質的に垂直な壁を有する非常に満足なフロフィルを与えた。例1、2及び3のフォトレジストに使用したI線ステップの露光線量はそれぞれ48mJ/cm²、26mJ/cm²及び30mJ/cm²であった。

10

例5

19.20169のVPN1109、0.61899のDM-POP、2.299759のサイメル303、0.59599のPAI-101、PGMEA中のFC430の2%溶液1.47879及びPGMEA 75.10749を混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

20

例6

19.20169のVPN1109、0.61899のDM-POP、2.299759のサイメル303、0.59599のCGI 131 オキシムスルホネート（チバ社から入手可能）、PGMEA中のFC430の2%溶液1.47879及びPGMEA 75.10749を混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

例7：

19.20169のVPN1109、0.61899のDM-POP、2.29975%のサイメル303、0.59599のOP9141E 1-スルホニルオキシ-2-ヒリドン、PGMEA中のFC430の2%溶液1.47879及びPGMEA 75.10749を混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

30

例8：

19.20169のVPN1109、0.61899のDM-POP、2.299759のサイメル303、0.59599のPAI-101、0.195159の9-アントラセンメタノール、PGMEA中のFC430の2%溶液1.47879及びPGMEA 75.10749を混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

例9：

24.60339のVPN1109、0.79299のDM-POP、3.84089のサイメル303、0.76359のPAI-101、PGMEA中のFC430の2%溶液1.89479及びPGMEA 68.10489を混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

40

例10：

26.04779のポリ（ヒドロキシスチレン）/スチレン10013-77-FDPコポリマー〔トリクエスト（Triquest）社から入手可能〕、0.83959のDM-POP、2.77989のサイメル303、0.33369のPAI-101、PGMEA中のFC430の2%溶液2.00599及びPGMEA 67.99369を混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

例11：

26.72959のポリ（ヒドロキシスチレン）/スチレンFK-070コポリマー（

50

マルゼン社から入手可能)、0.4805gのDM-POP、2.3274gのサイメル303、0.4627gのPAI-101、PGMEA中のFC430の2%溶液1.1481g及びPGMEA 68.8519gを混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

例12:

24.6033gのポリ(ヒドロキシステレン)/ノボラック10004-153-2Bコポリマー(トリクエスト社から入手可能)、0.4805gのDM-POP、2.3274gのサイメル303、0.4627gのPAI-101、PGMEA中のFC430の2%溶液1.1481g及びPGMEA 68.8519gを混合することによってフォトレジスト組成物を調製した。

10

例13:

例5~12のフォトレジスト組成物を、各々、6インチのシリコンウェハ上に塗布してそれぞれ1.00マイクロメートル(ミクロン)のフォトレジストフィルム厚を得た。これらのコーティングされたウェハを次いで、ホットプレートで90℃で60秒間それぞれソフトベーク処理した。次いで、これらのウェハを、以下に記載する露光線量においてNikon(ニコン)^(R) 0.54 NA I線ステッパでそれぞれ露光した。その後、各々の露光されたウェハをホットプレートで110℃で60秒間、露光後ベーク処理した。次いで、これらのウェハを、Axi^(R) 300 MIF現像剤(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液)を用いて23℃で60秒間それぞれパドル現像した。例5~12のフォトレジスト組成物は、それぞれ、実質的に垂直な壁を持つ非常に満足なプロフィルを与えた。例5~例12のフォトレジストに使用した露光線量は、それぞれ以下の通りのものであった。

20

<u>例番号</u>	<u>露光線量 (mJ/cm²)</u>
5	30
6	68
7	10
8	22
9	18
10	26
11	32
12	26

30

特に断りがない限りは、全ての部及び百分率は重量に基づくものであり、アルキルはC₁ - C₄ アルキル、アルコキシはC₁ - C₄ アルコキシであり、全ての温度は摂氏温度であり、そして全ての分子量は、重量平均分子量である。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
20 December 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/96960 A1

- (51) International Patent Classification: G03F 7/038
 (31) International Application Number: PCT/A391/03840
 (32) International Filing Date: 22 May 2001 (22.05.2001)
 (25) Filing Language: English
 (26) Publication Language: English
 (30) Priority Data: 092576,008 16 June 2000 (16.06.2000) US
 (71) Applicant (for JP only): CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH] Reihausstrasse 61, CH 4132 Muttenz (CH).
 (71) Applicant (for all designated States except JP): CLARIANT FINANCE (BY) LIMITED [—/—] Wickham's Coy. P.O. Box 662, Road Town, Tortola (VG).
 (72) Inventors: XU, Pingyong, 163 Woodward Lane, Basking Ridge, NJ 07920 (US); LI, Ping, Hang, 471 Sceptic Chase Lane, Bridgewater, NJ 08807 (US); DANMEL, Ralph, R., 8 Quimby Lane, Flemington, NJ 08822 (US).
 (74) Agent: HÜTTER, Klaus; Clariant Service GmbH, Postfach, Markon, Lützenau, Am Unisys-Park 1, 63843 Sulzbach (DE).
 (81) Designated States (national): CN, JP, KR, SG.
 (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LI, MC, NL, PL, SE, SI).
 Published: with international search report — before the expiration of the time limit for amending the claims and so far as is republished in the event of receipt of amendments.
 For more-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/96960 A1

(54) Title: NEGATIVE-ACTING CHEMICALLY AMPLIFIED PHOTORESIST COMPOSITION

(57) Abstract: A chemically-amplified, negative-acting, radiation-sensitive photoresist composition that is developable in an alkaline medium, the photoresist comprising: a) a phenolic film-forming polymeric binder resin having ring bonded hydroxyl groups; b) a photoacid generator that forms an acid upon exposure to radiation, in an amount sufficient to initiate crosslinking of the film-forming binder resin; c) a crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step b) generated by exposure to radiation, and which comprises an etherified aminoplast polymer or oligomer; d) a second crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step b) generated by exposure to radiation, and which comprises either 1) a hydroxy substituted- or 2) a hydroxy C₆-C₃-alkyl substituted- C₆-C₃-alkyl phenol, wherein the total amount of the crosslinking agents from steps c) and d) is an effective crosslinking amount, and e) a photoresist solvent, and a process for producing a microelectronic device utilizing such a photoresist composition.

WO 01/96560

1

PCT/EP01/05840

DESCRIPTIONNEGATIVE-ACTING CHEMICALLY AMPLIFIED PHOTORESIST
COMPOSITION

5

Background of the Invention

The present invention relates to a chemically amplified, negative-acting, radiation-sensitive photoresist composition and to a method for producing microelectronic devices using such a photoresist. The photoresists of the present invention comprise a phenolic film-forming binder resin having ring bonded hydroxyl groups, a combination of at least two chemically dissimilar cross linking agents, and a compound that generates acid upon exposure to imaging radiation (a photoacid generator).

Photoresist compositions are used in microlithographic processes for making miniaturized electronic components such as in the fabrication of computer chips and integrated circuits. Generally, in these processes, a thin film of a photoresist composition is first applied to a substrate material, such as silicon wafers used for making integrated circuits. The coated substrate is then baked to evaporate solvent in the photoresist composition and to fix the coating onto the substrate. The baked, coated surface of the substrate is next subjected to an image-wise exposure to imaging radiation.

This radiation exposure causes a chemical transformation in the exposed areas of the coated surface. Visible light, ultraviolet (UV) light, electron beam and X-ray radiant energy are imaging radiation types commonly used today in microlithographic processes. After this image-wise exposure, the coated substrate is treated with a developer solution to dissolve and remove either the radiation-exposed or the unexposed areas of the coated surface of the substrate.

There are two types of photoresist compositions, negative-working and positive-working. When negative-working photoresist compositions are exposed image-wise to radiation, the areas of the resist composition exposed to the radiation become less soluble to a developer solution (e.g. a cross-linking reaction occurs) while the unexposed areas of the photoresist coating remain relatively soluble in such a solution. Thus, treatment of an exposed negative-working resist with a developer causes removal of the non-exposed areas of the photoresist coating and the creation of a negative image in the coating, thereby uncovering a desired portion of the underlying substrate surface on which the photoresist composition was deposited.

WO 01/96560

2

PCT/EP01/05840

The use of a negative-working, acid-sensitive photoresist composition is known in the prior art. Most of such prior art photoresist compositions use a crosslinking agent that reacts with the polymeric binder resin to form an insoluble film comprising a higher molecular weight polymer.

5

Summary of the Invention

The present invention relates to a chemically-amplified, negative-acting, radiation-sensitive photoresist composition that is developable in an alkaline medium, the photoresist comprising:

- 10 a) a phenolic film-forming polymeric binder resin having ring bonded hydroxyl groups;
- b) a photoacid generator that forms an acid upon exposure to radiation, in an amount sufficient to initiate crosslinking of the film-forming binder resin;
- 15 c) a crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step b) generated by exposure to radiation, and which comprises an etherified aminoplast polymer or oligomer;
- d) a second crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step b) generated by exposure to radiation, and which comprises either: 1) a hydroxy substituted- or 2) a hydroxy C₁ - C₄ alkyl substituted- C₁ - C₁₂ alkyl phenol, wherein the total amount of the crosslinking agents from steps c) and d) is an effective crosslinking amount; and
- 20 e) a photoresist solvent.

25 The present invention also relates to a process for producing a microelectronic device, such as a semiconductor, the process comprising:

- a) providing a negative-acting photoresist composition comprising:
 - 1) a phenolic film-forming polymeric binder resin having ring bonded hydroxyl groups;
 - 30 2) a photoacid generator that forms an acid upon exposure to radiation, in an amount sufficient to initiate crosslinking of the film-forming binder resin from step 1);

WO 01/96560

PCT/EP01/05840

3

- 3) a crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step 2) generated by exposure to radiation, and which comprises an etherified aminoplast polymer or oligomer;
 - 4) a second crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step 2) generated by exposure to radiation, and which comprises either: a hydroxy substituted- or a hydroxy $C_1 - C_4$ alkyl substituted- $C_1 - C_{12}$ alkyl phenol, wherein the total amount of the crosslinking agents from steps 3) and 4) is an effective crosslinking amount; and
 - 5) a photoresist solvent.
- b) coating the photoresist composition from step a) onto the surface of a suitable substrate;
 - c) heat treating the coated substrate from step b) until substantially all of the photoresist solvent is removed from the photoresist composition;
 - d) imagewise exposing the coated photoresist composition from step c) to imaging radiation;
 - e) heating the substrate after the exposure in step d) and
 - f) removing the unexposed areas of the coated photoresist composition from step d) with a developer.

Description of the Preferred Embodiments

The compositions of the present invention comprise chemically amplified, negative-acting photoresists sensitive to imaging radiation such as electron beams, ion beams, ultraviolet light or x-rays. These compositions are chemically amplified by having one photon or energetic particle absorbed by the acid generator, which provides one acid molecule that can subsequently catalyze many crosslinking reactions. The generation of acid from the radiation sensitive photoacid generator does not require heat, and exposure to imaging radiation is sufficient.

The phenolic film-forming polymeric binder resin utilized in the photoresist compositions of the present invention is preferably a hydroxyaromatic polymer that is soluble in an alkaline medium such as an aqueous alkaline developer, but insoluble in water. These binder resins are capable of undergoing crosslinking in the presence of a crosslinking agent. The binder resins are chosen so that the photoresist compositions of the present invention are soluble in alkaline medium, such as an aqueous alkaline

WO 01/96560

4

PCT/EP01/05840

developer, before being crosslinked. However, these compositions then become insoluble in such alkaline medium after crosslinking.

Preferred binder resins may comprise a novolak, preferably derived from a substituted phenol such as ortho-cresol; meta-cresol; para-cresol; 2,4-xyleneol; 2,5-xyleneol; 3,4-xyleneol, 3,5-xyleneol, thymol and mixtures thereof, that has been condensed with an aldehyde such as formaldehyde. The binder resin may also comprise a poly(vinyl phenol) such as a poly(para-hydroxystyrene); a poly(para-hydroxy-alpha-methylstyrene); a copolymer of para-hydroxystyrene or para-hydroxy-alpha-methylstyrene and styrene, acetoxy-styrene or acrylic acid and/or methacrylic acid; a hydroxyphenylalkyl carbinol homopolymer; or a novolak/poly(vinyl phenol) copolymer.

The etherified aminoplast crosslinking agent comprises an organic oligomer or polymer that provides a carbonium ion upon and serves to crosslink the film-forming binder resin in the presence of an acid generated by radiation, preferably imaging radiation. This renders the binder resin insoluble in an alkaline medium, in the exposed areas. Such crosslinking agents may be prepared from a variety of aminoplasts in combination with a compound or low molecular weight polymer containing a plurality of hydroxyl, carboxyl, amide or imide groups. Preferred amino oligomers or polymers are aminoplasts obtained by the reaction of an amine, such as urea, melamine, or glycolurea with an aldehyde, such as formaldehyde. Such suitable aminoplasts include urea-formaldehyde, melamine-formaldehyde, benzoguanamine-formaldehyde, and glycoluril-formaldehyde resins, and combinations of any of these. A particularly preferred aminoplast is hexa(methoxymethyl) melamine oligomer.

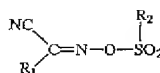
The hydroxy-substituted alkyl phenol crosslinking agent comprises an organic polymer that provides a carbonium ion and also serves to crosslink the film-forming binder resin in the presence of an acid generated by radiation. This renders the binder resin insoluble in an alkaline medium, in the exposed areas. Such crosslinking agents include mono- and di-hydroxy-substituted phenols such as a dialkylol cresol, e.g. a dialkylol- (e.g. dimethylol-) para-cresol. Preferred dialkylol cresols comprise mono- or di-hydroxy $C_1 - C_4$ alkyl substituted (mono-, di-, tri- or tetra- $C_1 - C_{12}$ alkyl) phenol, such as a dihydroxyalkyl- (tetra-alkyl)-phenol. Particularly preferred cross-linking agents are the 2,6-dihydroxyalkyl-4-(tetra-alkyl) phenols, such as 2,6-dihydroxymethyl-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol.

The photoacid generator, upon exposure to radiation such as UV light, generates the amount of acid necessary to catalyze the crosslinking of the polymeric binder resin in

WO 01/96560

PCT/EP01/05840

the photoresist composition. This provides the final differences in solubility between the exposed and unexposed areas of the photoresist film on the substrate. The preferred photoacid generator is a radiation sensitive oxime sulfonate, such as disclosed in United States Patents 4,540,598 and 5,627,011. As the photoresist composition is exposed to radiation, especially actinic radiation, the oxime sulfonate generates acid, so that crosslinking takes place during the post exposure baking process, in which the exposed areas of the photoresist composition become insoluble in the customary alkaline medium, such as an aqueous alkaline developer. The preferred oxime sulfonates utilized in the photoresist compositions of the present invention have the formula:



- 15 wherein R₁ and R₂ may be C₁ - C₄ alkyl or halogenated alkyl; phenyl; or naphthyl; or phenyl or naphthyl substituted with a nitro-, chloro-, bromo-, hydroxyl, C₁ - C₄ alkyl, C₁ - C₄ fluoroalkyl, or C₁ - C₄ alkoxy

Suitable solvents for such photoresist compositions may include propylene glycol mono-alkyl ether, propylene glycol alkyl (e.g. methyl) ether acetate, 2-heptanone, 3-methoxy-3-methyl butanol, butyl acetate, anisole, xylene, diglyme, ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol monomethyl acetate, methyl ethyl ketone, 2-heptanone or a mono-oxy-monocarboxylic acid ester, such as methyl oxyacetate, ethyl oxyacetate, butyl oxyacetate, methyl methoxyacetate, ethyl methoxyacetate, butyl methoxyacetate, methyl ethoxyacetate, ethyl ethoxyacetate, ethoxy ethyl propionate, methyl 3-oxypropionate, ethyl 3-oxypropionate, methyl 3-methoxypropionate, ethyl 3-methoxypropionate, methyl 2-oxypropionate, ethyl 2-oxypropionate, ethyl 2-hydroxypropionate (ethyl lactate), ethyl 3-hydroxypropionate, propyl 2-oxypropionate, methyl 2-ethoxypropionate, or propyl 2-methoxy propionate, or mixtures of one or more of these. The photoresist solvent(s) may be present in the overall photoresist composition in an amount of up to 95% by weight of the solids in the composition. Solvents, of course, are substantially removed after coating of the photoresist solution on a substrate and subsequent drying.

WO 01/96560

6

PCT/EP01/05840

The prepared photoresist solution, can be applied to a substrate by any conventional method used in the photoresist art, including dipping, spraying, whirling and spin coating. When spin coating, for example, the photoresist solution can be adjusted with respect to the percentage of solids content, in order to provide a coating of the desired thickness, given the type of spinning equipment utilized and the amount of time allowed for the spinning process. Suitable substrates include silicon, aluminum, polymeric resins, silicon dioxide, doped silicon dioxide, silicon nitride, tantalum, copper, polysilicon, ceramics, aluminum/copper mixtures; gallium arsenide and other such Group III/V compounds.

The photoresist coatings produced by the described procedure are particularly suitable for application to thermally grown silicon/silicon dioxide-coated wafers, such as are utilized in the production of microprocessors and other miniaturized integrated circuit components. An aluminum/aluminum oxide wafer can also be used. The substrate may also comprise various polymeric resins, especially transparent polymers such as polyesters. The substrate may have an adhesion promoted layer of a suitable composition, such as one containing a hexa-alkyl disilazane, preferably hexamethyl disilazane (HMDS).

The photoresist composition solution is then coated onto the substrate, and the substrate is heat treated. This temperature treatment is selected in order to reduce the concentration of residual solvents in the photoresist, while not causing substantial thermal degradation of the photosensitive component. In general, one desires to minimize the concentration of solvents and this first temperature treatment is conducted until substantially all of the solvents have evaporated and a thin coating of photoresist composition, on the order of one micron in thickness, remains on the substrate. The heat treatment is conducted until the rate of change of solvent removal becomes relatively insignificant. The temperature and time selection depends on the photoresist properties desired by the user, as well as the equipment used and commercially desired coating times. The coated substrate can then be exposed to actinic radiation, in any desired pattern, produced by use of suitable masks, negatives, stencils, templates, etc. The photoresist is then subjected to a post exposure second baking or heat treatment, before development.

The exposed negative-acting photoresist-coated substrates are developed to remove the unexposed areas, normally by immersion in an alkaline developing solution or developed by a spray development process. The solution is preferably agitated, for example, by nitrogen burst agitation. The substrates are allowed to remain in the developer until all, or substantially all, of the photoresist coating has dissolved from the unexposed areas. Developers may include aqueous solutions of ammonium or alkali metal

WO 01/96560

PCT/EP01/05840

7

hydroxides. One preferred hydroxide is tetramethyl ammonium hydroxide. After removal of the coated wafers from the developing solution, one may conduct an optional post-development heat treatment or bake to increase the coating's adhesion and chemical resistance to etching solutions and other substances. The post-development heat treatment can comprise the oven baking of the coating and substrate below the coating's softening point. The photoresist compositions of the present invention are resistant to acid-base etching solutions and provide effective protection for the unexposed photoresist-coating areas of the substrate.

Typical photoresist compositions of the present invention may comprise up to about 50 percent by weight, based on the total weight of the photoresist composition. The solids may comprise from 1 to 15 weight percent of the photoacid generator, 40 to 80 weight percent of the phenolic resin binder and from 5 to 30 weight percent of the crosslinking agents, based on the total solids content of the photoresist composition.

In a particularly preferred embodiment of the present invention, an I-line sensitive dye may also be added to the photoresist composition. Such dyes may include Sudan Orange G; Martins Yellow; Dye O-PM ester; 2,3',4,4'-tetramethylhydroxybenzophenone, 9-anthracene methanol; phenoxyethyl anthracene; 9,10-diphenylanthracene; substituted phenanthracenes and substituted biphenyls. Generally, from about 1 to 10 percent, based on the total weight of solids, of such a dye may be added.

The following specific examples will provide detailed illustrations of the methods of producing and utilizing compositions of the present invention. These examples are not intended, however, to limit or restrict the scope of the invention in any way and should not be construed as providing conditions, parameters or values which must be utilized exclusively in order to practice the present invention.

25

Comparative Example 1

A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 2.1827 gm. VPN 1109 (18.5909%), 0.1267 gm. DM-POP (1.0792%), 0.0396 gm. PAI-101 (0.3371%), 0.1718 gm. of a 2% solution of PC 430 in PGMEA (1.4632%), and 9.2199 gm. PGMEA (78.5296%).

1) VPN 1109 is a meta-cresol/formaldehyde novolak resin available from Clariant Corporation.

WO 01/96560

PCT/EP01/05840

8

- 2) DM-POP is 2,6-dihydroxymethyl-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol available from Honshu Chemical Company.
- 3) PAL-101 is 4-methoxy-alpha((4-methylphenyl)sulfonyl)oxy)imino benzoic acid available from Midori Kagaku Company.
- 5 4) FC 430 is a fluorinated surfactant available from 3M Corp.
- 5) PGMEA is propylene glycol methyl ether acetate.

Comparative Example 2

- 10 A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 6.0070 gm. VPV 1109 (20.0234%), 2.1100 gm. Cymel 303 (7.0335%), 0.02831 gm. PAL-101 (0.9456%), 0.4500 gm. of a 2% solution of FC 430 in PGMEA (1.5000%), and 21.1499 gm. PGMEA (70.4996%).

- Cymel 303 is hexamethyloxamine hexamethyl ether available from Cytec Industries.
- 15

Example 3

- A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 2.3426 gm. VPV 1109 (19.2016%), 0.0755 gm. DM-POP (0.6189%), 0.3657 gm. Cymel 303 (2.9975%), 0.0727 gm. PAL-101 (0.5959%), 0.1804 gm. of a 2% solution of FC 430 in PGMEA (1.4787%), and 9.1631 gm. PGMEA (75.1074%).
- 20

Example 4

- 25 The photoresist compositions of Comparative Example 1, Comparative Example 2, and Example 3 were each coated onto a 6 inch silicon wafer to each provide a photoresist film thickness of 1.17 micrometer (micron). The coated wafers were then each soft baked on a hot plate for 60 seconds at 90°C. The wafers were then each exposed on a Nikon® 0.54 NA I-line stepper at the exposure doses listed below. Each exposed wafer was then post exposure baked on a hot plate for 60 seconds at 110°C. The wafers were then each paddle developed using AZ® 300 MIF developer (2.38% Tetramethylammonium hydroxide solution) for 60 seconds at 23°C. The photoresist compositions of Comparative
- 30

WO 01/96560

PCT/EP01/05840

9

Examples 1 and 2 provided pattern profiles that were unacceptable because the walls of the profiles were nowhere near vertical. The photoresist composition of Example 3 provided very acceptable profiles having substantially vertical walls. Exposure doses on the I-line stepper for the photoresists from Examples 1, 2, and 3 were, respectively, 48 mJ/cm², 26 mJ/cm², and 30 mJ/cm².

Example 5

A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 19.2016 gm. VPN 1109, 0.6189 gm. DM-POP, 2.29975 gm. Cymel 303, 0.5959 gm. PAI-101, 1.4787 gm. of a 2% solution of FC 430 in PGMEA, and 75.1074 gm. PGMEA.

Example 6

A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 19.2016 gm. VPN 1109, 0.6189 gm. DM-POP, 2.29975 gm. Cymel 303, 0.5959 gm. CGI 131 Oxime Sulfonate (available from Ciba), 1.4787 gm. of a 2% solution of FC 430 in PGMEA, and 75.1074 gm. PGMEA.

Example 7

A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 19.2016 gm. VPN 1109, 0.6189 gm. DM-POP, 2.29975 gm. Cymel 303, 0.5959 gm. OP9141E 1-sulfonyloxy-2-pyridone, 1.4787 gm. of a 2% solution of FC 430 in PGMEA, and 75.1074 gm. PGMEA.

Example 8

A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 19.2016 gm. VPN 1109, 0.6189 gm. DM-POP, 2.29975 gm. Cymel 303, 0.5959 gm. PAI-101, 0.19515 gm. 9-anthracenemethanol, 1.4787 gm. of a 2% solution of FC 430 in PGMEA, and 75.1074 gm. PGMEA.

WO 01/96560

PCT/EP01/05840

10

Example 9

15 A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 24.6033 gm. VFN 1109, 0.7929gm. DM-POP, 3.8408 gm. Cymel 303, 0.7635 gm. PAI-101, 1.8947 gm. of a 2% solution of FC 430 in PGMEA, and 68.1048 gm. PGMEA.

Example 10

20 A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 26.0477 gm. of a Poly(hydroxystyrene)/Styrene 10013-77-FDP copolymer (available from Triquest), 0.8395gm. DM-POP, 2.7798 gm. Cymel 303, 0.3336 gm. PAI-101, 2.0059 gm. of a 2% solution of FC 430 in PGMEA, and 67.9936 gm. PGMEA.

Example 11

25 A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 26.7295 gm. of a Poly(hydroxystyrene)/Styrene FK-070 copolymer (available from Maruzen), 0.4805gm. DM-POP, 2.3274 gm. Cymel 303, 0.4627 gm. PAI-101, 1.1481 gm. of a 2% solution of FC 430 in PGMEA, and 68.8519 gm. PGMEA.

20

Example 12

A photoresist composition was prepared by providing an admixture of 24.6033 gm. of a Poly(hydroxystyrene)/Novolak 10004-153-2B copolymer (available from Triquest), 0.4805gm. DM-POP, 2.3274 gm. Cymel 303, 0.4627 gm. PAI-101, 1.1481 gm. of a 2% solution of FC 430 in PGMEA, and 68.8519 gm. PGMEA.

25

Example 13

30 The photoresist compositions of Examples 5 to 12 were each coated onto a 6-inch silicon wafer to each provide a photoresist film thickness of 1.00 micrometer (micron). The coated wafers were then each soft baked on a hot plate for 60 seconds at 90°C. The wafers were then each exposed on a Nikon® 0.54 NA I-line stepper at the exposure doses listed below. Each exposed wafer was then post exposure baked on a hot plate for 60 seconds at 110 °C. The wafers were then each paddle developed using AZ® 300 MIF

WO 01/96560

PCT/EP01/05840

II

developer (2.38% Tetramethylammonium hydroxide solution) for 60 seconds at 23 °C. The photoresist composition of Examples 5 to 12 each provided very acceptable profiles having substantially vertical walls. The exposure doses for the photoresists from Example 5 through Example 12, respectively, were as follows:

5

	<u>Example No.</u>	<u>Exposure dose (mJ/cm²)</u>
10	5	30
	6	68
	7	10
	8	22
	9	18
15	10	26
	11	32
	12	26

Unless otherwise stated, all parts and percentages are by weight; alkyl is C₁ to C₄ alkyl; alkoxy is C₁ to C₄ alkoxy; all temperatures are in degrees Centigrade; and all molecular weights are weight average molecular weights.

20

Having described our invention, what we desire to claim is:

1. A chemically-amplified, negative-acting, radiation-sensitive photoresist composition that is developable in an alkaline medium, the photoresist comprising:
 - a) a phenolic film-forming polymeric binder resin having ring bonded hydroxyl groups;
 - b) a photoacid generator that forms an acid upon exposure to radiation, in an amount sufficient to initiate crosslinking of the film-forming binder resin;
 - c) a crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step b) generated by exposure to radiation, and which comprises an etherified aminoplast polymer or oligomer;
 - d) a second crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step b) generated by exposure to radiation, and which comprises either: 1) a hydroxy substituted- or 2) a hydroxy $C_1 - C_4$ alkyl substituted- $C_1 - C_{12}$ alkyl phenol, wherein the total amount of the crosslinking agents from steps c) and d) is an effective crosslinking amount; and
 - e) a photoresist solvent.
2. The photoresist composition of claim 1, wherein the polymeric binder resin comprises a novolak derived from a substituted phenol selected from ortho-cresol; meta-cresol; para-cresol; 2,4-xyleneol; 2,5-xyleneol; 3,4-xyleneol; 3,5-xyleneol; thymol and mixtures thereof, that has been condensed with an aldehyde; a poly(vinyl phenol); or poly(vinyl phenol) copolymer.
3. The photoresist composition of claim 2, wherein the aldehyde is formaldehyde.
4. The photoresist composition of claim 1, wherein the crosslinking agent of step b) is an etherified aminoplast oligomer or polymer obtained by the reaction of an amine with an aldehyde.
5. The photoresist composition of claim 1, wherein the etherified aminoplast oligomer or polymer of step b) is a hexa(methoxymethyl) melamine.

WO 01/96560

PCT/EP01/05840

13

6. The photoresist composition of claim 1, wherein the second crosslinking agent of step c) is a dialkylol cresol.

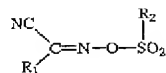
5 7. The photoresist composition of claim 6, wherein the dialkyl cresol is a dialkylol para-cresol.

8. The photoresist composition of claim 7, wherein the dialkylol-para-cresol is a dihydroxyalkyl-(tetra-alkyl)-phenol.

10

9. The photoresist composition of claim 1, wherein the photoacid generator of step d) is an oxime sulfonate.

10. The photoresist composition of claim 9, wherein the oxime sulfonate has the
15 formula:



20 wherein R₁ and R₂ are C₁ - C₄ alkyl or halogenated alkyl; phenyl; naphthyl; or phenyl or naphthyl substituted with a nitro-, chloro-, bromo-, hydroxyl, C₁ - C₄ alkyl, C₁ - C₄ fluoroalkyl, or C₁ - C₄ alkoxy.

25

11. A process for producing a microelectronic device comprising:

a) providing a negative-acting photoresist composition comprising:

1) a phenolic film-forming polymeric binder resin having ring bonded
hydroxyl groups;

30 2) a photoacid generator that forms an acid upon exposure to radiation, in an amount sufficient to initiate crosslinking of the film-forming binder resin from step 1);

WO 01/96560

PCT/EP01/05840

14

- 3) a crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step 2) generated by exposure to radiation, and which comprises an etherified aminoplast polymer or oligomer;
- 4) a second crosslinking agent that forms a carbonium ion upon exposure to the acid from step 2) generated by exposure to radiation, and which comprises either a hydroxy substituted- or a hydroxy $C_1 - C_4$ alkyl substituted- $C_1 - C_{12}$ alkyl phenol, wherein the total amount of the crosslinking agents from steps 3) and 4) is an effective crosslinking amount; and
- 5) a photoresist solvent.
- b) coating the photoresist composition from step a) onto the surface of a suitable substrate;
- c) heat treating the coated substrate from step b) until substantially all of the photoresist solvent is removed from the photoresist composition;
- d) imagewise exposing the coated photoresist composition from step c) to imaging radiation;
- e) heating the substrate after the exposure in step d) and
- f) removing the unexposed areas of the coated photoresist composition from step d) with a developer.
12. The process of claim 11, wherein the polymeric binder resin comprises a novolak derived from a substituted phenol selected from ortho-cresol; meta-cresol; para-cresol; 2,4-xyleneol; 2,5-xyleneol; 3,4-xyleneol, thymol and mixtures thereof, that has been condensed with an aldehyde; a poly(vinyl phenol); or a poly(vinyl phenol) copolymer.
13. The process of claim 12, wherein the aldehyde is formaldehyde.
14. The process of claim 11, wherein the crosslinking agent of step a) is an etherified aminoplast oligomer or polymer obtained by the reaction of an amine with an aldehyde.
15. The process of claim 11, wherein the etherified aminoplast oligomer or polymer of step a) is a hexa(methoxymethyl) melamine.

WO 01/96560

PCT/EP01/05840

15

15. The photoresist composition of claim 11, wherein the second crosslinking agent of step a) is a dialkylol cresol.

17. The process of claim 16, wherein the dialkyl cresol is a dialkylol para-cresol.

5

18. The process of claim 17, wherein the dialkylol-para-cresol is a dihydroxyalkyl-(tetra-alkyl)-phenol.

19. The photoresist composition of claim 11, wherein the photoacid generator of step a) is an oxime sulfonate.

10

20. The process of claim 19, wherein the oxime sulfonate has the formula:



wherein R_1 and R_2 are $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl or halogenated alkyl; phenyl; naphthyl; or phenyl or naphthyl substituted with a nitro-, chloro-, bromo-, hydroxyl, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ fluoroalkyl, or $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkoxy.

【手続補正書】

【提出日】平成14年5月28日(2002.5.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) 環に結合したヒドロキシ基を有するフェノール性成膜性ポリマー性バインダー樹脂、
- b) 前記成膜性バインダー樹脂の架橋を開始するのに十分な量の、露光時に酸を発生する光酸発生体、
- c) ヘキサ(メトキシメチル)メラミンからなるエーテル化されたアミノプラスチックポリマーまたはオリゴマーからなり、露光によって発生した段階b)からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する、架橋剤、
- d) モノーもしくはジマーヒドロキシC₁-C₄アルキルが置換した(モノー、ジマー、トリマーもしくはテトラマーC₁-C₁₂アルキル)フェノールからなり、露光によって発生した段階b)からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する、第二の架橋剤、なおここで、段階c)及びd)からの架橋剤の全量は架橋有効量であり、及び
- e) フォトレジスト溶剤を含んでなる、アルカリ性媒体中で現像可能な化学増幅されたネガ型感光放射線性フォトレジスト組成物。

【請求項2】

ポリマー性バインダー樹脂が、アルデヒドと縮合されたオルトクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、チモール及びこれらの混合物から選択された置換されたフェノールから誘導されるノボラック；ポリ(ビニルフェノール)；またはポリ(ビニルフェノール)コポリマーからなる、請求項1のフォトレジスト組成物。

【請求項3】

アルデヒドが、ホルムアルデヒドである、請求項2のフォトレジスト組成物。

【請求項4】

段階d)の第二の架橋剤が2,6-ジヒドロキシメチル-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールである、請求項1のフォトレジスト組成物。

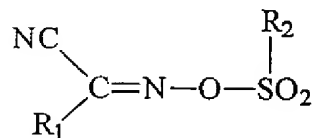
【請求項5】

段階b)の光酸発生体がオキシムスルホネートである、請求項1のフォトレジスト組成物。

【請求項6】

前記オキシムスルホネートが、以下の式、すなわち

【化1】



【式中、R₁及びR₂は、C₁-C₄アルキルまたはハロゲン化アルキル；フェニル；ナフチル；あるいはニトロ、クロロ、ブromo、ヒドロキシ、C₁-C₄アルキル

、 $C_1 - C_4$ フルオロアルキルもしくは $C_1 - C_4$ アルコキシで置換されたフェニルまたはナフチルである]

を有する物である、請求項5のフォトレジスト組成物。

【請求項7】

a)

1) 環に結合したヒドロキシル基を有するフェノール性成膜性ポリマー性バインダー樹脂、

2) 段階1)からの成膜性バインダー樹脂の架橋を開始させるのに十分な量の、露光時に酸を発生する光酸発生体、

3) ヘキサ(メトキシメチル)メラミン類からなるエーテル化されたアミノプラストポリマーもしくはオリゴマーからなり、そして露光によって発生した段階2)からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する架橋剤、

4) モノーもしくはジーヒドロキシ $C_1 - C_4$ アルキルが置換した(モノー、ジー、トリーもしくはテトラ $C_1 - C_{12}$ アルキル)フェノールからなり、そして露光によって発生した段階2)からの酸に曝された際にカルボニウムイオンを生成する第二の架橋剤、なおここで段階3)及び4)からの架橋剤の全量は架橋有効量であり、及び

5) フォトレジスト溶剤

を含んでなるネガ型フォトレジスト組成物を用意し、

b) 段階a)からのフォトレジスト組成物を、適当な基体の表面に塗布し、

c) 段階b)からのコーティングされた基体を、実質的に全てのフォトレジスト溶剤がフォトレジスト組成物から除去されるまで熱処理し、

d) 段階c)からのコーティングされたフォトレジスト組成物を像形成性放射線で像様露光し、

e) 段階d)における露光の後に基体を加熱し、そして

f) 段階d)からのコーティングされたフォトレジスト組成物の露光されていない領域を現像剤で除去する、

ことを含む、微細電子デバイスの製造方法。

【請求項8】

ポリマー性バインダー樹脂が、アルデヒドと縮合したオルトクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、チモール及びこれらの混合物から選択される置換されたフェノールから誘導されるノボラック；ポリ(ビニルフェノール)；またはポリ(ビニルフェノール)コポリマーからなる、請求項7の方法。

【請求項9】

アルデヒドがホルムアルデヒドである、請求項8の方法。

【請求項10】

段階a)の第二の架橋剤が2,6-ジヒドロキシメチル-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールである、請求項7のフォトレジスト組成物。

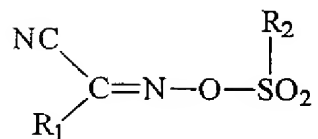
【請求項11】

段階a)の光酸発生体がオキシムスルホネートである、請求項7のフォトレジスト組成物。

【請求項12】

前記オキシムスルホネートが、以下の式、すなわち

【化 2】



[式中、 R_1 及び R_2 は、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキルもしくはハロゲン化アルキル； フェニル； ナフチル； あるいはニトロ、クロロ、ブロモ、ヒドロキシル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ フルオロアルキルもしくは $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシによって置換されたフェニルまたはナフチルである]
を有する物である、請求項 11 の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/JP 01/05840
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 603F7/038		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation examined (classification system followed by classification symbols) IPC 7 603F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Excluded data base consulted during the international search (name of data base and, where pertinent, search term(s) used) EP9-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim(s)
X	EP 0 768 572 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 16 April 1997 (1997-04-16) page 4, line 27 - line 41 page 3, line 54 - page 4, line 4; claims	1-20
X	US 5 700 625 A (IUCHI ETSUKO ET AL) 23 December 1997 (1997-12-23) column 5, line 10 - line 35	1
X	EP 0 621 508 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 26 October 1994 (1994-10-26) page 5, line 48 - page 6, line 52	1-5
X	US 5 925 495 A (IUCHI ETSUKO ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) column 11, line 33 - line 63	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of this C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: (i) document defining the general state of the art, which is not incorporated to the extent of the following: (i) earlier document but published on or after the international filing date (ii) document which may involve double or priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another state of the art or other specific reason (as specified) (iii) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means (iv) document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed (v) later document published after the international filing date or priority date and which conflict with the application but which do not disclose the priority or theory underlying the invention (vi) document of non-patent character; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step unless the document is taken alone (vii) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step unless the document is considered in view of one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art (viii) document member of the same patent family		
Date of the latest compilation of the international search: 5 November 2001		Date of mailing of the international search report: 20/11/2001
Name and mailing address of the ISA: European Patent Office, P.O. Box 5810, Post Office 2 NL - 2500 MD Utrecht Tel: (+31-70) 565 2540, Telex: 51 651 epc nl, Fax: (+31-70) 565 3010		Authorised officer: Heywood, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/EP 01/05840	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 0768572 A	16-04-1997	JP 9096900 A	08-04-1997		
		DE 69605381 D1	05-01-2000		
		DE 69605381 T2	06-04-2000		
		EP 0768572 A1	16-04-1997		
		US 5800964 A	01-09-1998		
US 5700625 A	23-12-1997	JP 8292559 A	05-11-1996		
		KR 198722 B1	15-06-1999		
EP 0621508 A	26-10-1994	JP 3198491 B2	13-08-2001		
		JP 6019137 A	28-01-1994		
		DE 69400595 D1	31-10-1996		
		EP 0621508 A1	26-10-1994		
		US 5494777 A	27-02-1996		
US 5925495 A	20-07-1999	JP 3053072 B2	19-06-2000		
		JP 10090860 A	10-04-1998		
		US 6083665 A	04-07-2000		

from PCT/EP/2001/05840 (examined) July 1999

フロントページの続き

(72)発明者 クー・ビンヨン

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 1 3 5 4、パレンシア、サヴォリー・プレイス、2 3 2 2 9

(72)発明者 ルー・ビンフン

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 0 7、ブリッジウォーター、スティーフル・チェイス・レイン、4 7 8

(72)発明者 タムメル・ラルフ・アール

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 2 2、フレミントン、クイムビー・レイン、8

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AB16 AC06 AC08 AD01 BE00 CB07 CB29 CC03

CC17 FA01 FA12